



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1934, 8(1): 1-17

ISSUE DATE:

1934-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45979>

RIGHT:

抄 録

1. 重い水のラマン効果
2. 食鹽の結晶輝光について
3. 水酸化物のX線研究 (IV). 酸化チタニウム
4. MnO , MnS , FeO , Fe_3O_4 の結晶構造及び膨張の異状
5. スパツタリングによる金屬膜の製法
6. 第一正アルコールと正パラフィン炭化水素の混合物に於ける内部平衡及び蒸氣分壓
7. 強電解質水溶液の比熱
8. 液體アムモニア内の溶解熱及び反應熱
9. アムモニア觸媒のアルカリ原子放出
10. 金屬表面に於ける脂肪酸の一分子層の界面電壓
11. ZnO , $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2$, $\text{ZnO}-\text{MgCO}_3$ による H_2 の吸着
12. Cu による CO の吸着熱
13. 活性炭素による二鹽化炭化水素蒸氣の吸着
14. 活性化吸着と Van der Waals 吸着との關係
15. 銅に對する水素の吸着に於ける $(\text{CN})_2$ の毒作用
16. アムモニア合成の鐵觸媒への窒素の吸着
17. 高度分散金屬によるアムモニアの生成に就て
18. 炭酸瓦斯の炭素に依る還元速度
19. エチレン, エタン及び水素の吸着とエチレンの水素添加反應との關係に就て
20. 中間生成物決定に關する物理化學的方法に就て
21. ナトリウムとハロゲン化アルキルとの反應によるメチル及びエチル基の遊離
22. 低壓に於ける五酸化窒素の分解
23. 三原子系エネルギーの立體的模型
24. 光によるトランス-スチルベンの遷移
25. 溶液の光化學と遊離基に就て
26. Cis-Trans 型熱異性化の動力學
27. イオン反應速度に及ぼす温度の影響
28. 濃厚鹽類溶液に於けるイオン反應に對する中性鹽作用
29. 反應速度に依る濃厚強酸の測定
30. 液體アムモニアを溶媒とする電解液に於けるコルベ反應
31. 醋酸銀の醋酸及びピリジン溶液の電解
32. エーテル溶液に於ける Mg -電極と Mg Br_2 の生成遊離エネルギー
33. Kohlschütter 法銀ゾル生成の機構

1. 重い水のラマン効果

R. W. Wood, Phys. Rev., 45, 392 (1934)

重い水18%及80%を含有する試料二種類に就て水銀の2536線を用ひ其際勵起せられる ラマン-スペクトルを吟味したものである。

重い水18%含有の試料 (其組成: $0.034\text{-H}^2\text{O}^{18}$, $0.30\text{-H}^2\text{O}^{17}$ 及 $0.66\text{-H}^2\text{O}^{16}$) に就ては $\Delta\nu=3445$ なる普通水の帶スペクトルと共に新しき帶スペクトル $\Delta\nu=2623$ が水銀線 2700の長波長側に現はれて來てゐる。此試料中には $\text{H}_2^{18}\text{O}^{17}$ 及 $\text{H}_2^{18}\text{O}^{16}$ なる水分子の割合は約9:1の比にあるので著者は此新帶スペクトルを分子 $\text{H}_2^{18}\text{O}^{17}$ に依て起るものと推定してゐる。

重い水80%含有の試料に就ては (其組成: $0.64\text{-H}^2\text{O}^{18}$, $0.32\text{-H}^2\text{O}^{17}$ 及 $0.04\text{-H}^2\text{O}^{16}$) 其新帶スペクトルは $\Delta\nu=3445$ 帶のそれに比し遙に強度強く現はれ、其他には別に帶スペクトルを見出すことはなかつた。しかも其新帶は18%の場合に得られた帶に比較して僅かに短波長の方向にづれを生じてゐる。又同時に80%試料の場合に就て得られる長波長の方の弱き帶にも普通の水に就て得られる帶に比して赤色の方向に僅かのづれを認めてゐる。此二つのづれを大體に測定して著者は次の如き結論を報告してゐる。即ち重い水素を只一原子だけ含有する水分子は二つの帶スペクトル $\Delta\nu=2623$ 及 $\Delta\nu=3500$ を示し、二箇共重い水素原子より成る分子は單に一箇の帶 $\Delta\nu=2517$ を示す、又普通の水に就ては一箇の帶 $\Delta\nu=3445$ を現はすのである。

重い水の蒸氣の場合に就ては上記の帶に相當して線スペクトルとして $\Delta\nu$ を得てゐるのであるが ($\Delta\nu=3550$ 等) 尙研究は詳細進行中の由である。(萩原)

2. 食鹽の結晶輝光について

W. D. Kunetzow 及 Wera N. Kotler, Sow.

Phys., 5, 40(1934)

結晶光輝即ち溶液から鹽を析出する際に發する輝光は結晶力學の見地から見て非常に興味ある現象である併し乍ら今日までになされた此の種の研究は極めて僅少である。Bandrowski [Z. physik. Chem., 17, 234 (1895)] は諸種の鹽類に就てこれを詳しく研究した。Weiser [J. Phys. Chem., 22, 439, 576 (1918)] は NaCl , KCl , KJ 及び他の鹽類の溶液から沈澱を作る場合の輝光は分子をなすイオンの再結合によるものと解釋した。即ち



著者等はこの結晶輝光の現象を更に明らかにし、又この現象と結晶核の生成及びその成長との関係を見出さんとして NaCl に就て研究を始めた。U 字管に NaCl の飽和溶液及 HCl の溶液を相接せしめ、これに電流を通じる。若し Weiser の言へる如くならばこの際輝光を認めねばならぬ。併し著者等は豫想に反して暗室内に於て何等の輝光をも認むることが出来なかつた。従つて著者等は此の現象を或る他の原因に基くものと豫想した。次に著者等は一の容器内に薄いコルク板を隔て、NaCl 飽和溶液及 HCl 溶液を相接せしめこれを振盪して兩液を混合せしめ、又二つのフラスコ型の容器に兩器を別々に入れ兩者をゴム管片にて連結して振盪し、兩液を混合せしめて結晶輝光を認めた。この結晶輝光は二種の型に分類される。一は振盪後直ちに液表面に現はれる火花で、他は次で起る容器全體に亘る朦朧たる明青色の輝光である。然しこの現象は常に認められるとは限らず、兩液の濃度、全量、及容器を一定にしても、或場合には強く、或場合には弱く或他の場合には全く輝光を認められず、これは全く兩液の混合の條件に左右される。兩液を混合して NaCl の過飽和の状態が得られ、この過飽和の程度が輝光の發現及強度に著しい影響を與へる。兩液混合後の NaCl の過飽和の度が最大なる場合に、發する輝光は最も強い。

著者等は此の結晶輝光の現象は結晶摩擦輝光の現象と密接なる關係あるものとし、結晶核が成長する際に生ずる結晶格子の歪形に基因するものと考えた。溶液内に突發的に結晶を生じそれが中心となつて結晶が成長する場合に溶液の過飽和度が高い程成長速度は大であり、同一過飽和状態に於て結晶中心が少い程成長は烈しく、歪形の度も大であり、従つて發する輝光は強い。この際生成する結晶が透明完全結晶型であれば伴ふ輝光現象の著しいことを頷かれる。(今堂)

3. 水酸化物の X 線研究 (IV)

(酸化チタニウム)

H. B. Weiser 及 W. O. Milligan, J. Phys. Chem., 18, 513, (1934)

四價チタニウムは錫の場合と同様從來オルソ (或は α -) 及メタ (或は β -) チタン酸として異なる二種の酸を作り得るものと云はれる。オルソ、チタン酸と云はれるものは四價チタン酸鹽の溶液にアムモニア又は水酸化アルカリの添加に依り生ずる白色凝膠狀の沈澱に

して其強く水化せるゲルは容易に稀薄酸に溶解し、又稀薄アルカリ及適當の鹽類に依り容易に安定なるゾルに解膠する。又メタ、チタン酸と稱せられる生成物は粒狀不溶解性にして只僅かに解膠性を有するものは (1) 硝酸とチタニウムとの反應 (2) 所謂オルソ、チタン酸の沈澱ゲルを水中に熟成せしむることに依り (3) 加熱に依る沈澱法に依り (4) 四價チタニウム鹽類の溶液の加水分解等に依り生成せしめうると云はれる。然し乍ら上記生成物の組成に就ては其沈澱の方法及其以後の操作に依り種々變化するものである。著者は、二酸化チタニウムのゲル二種に就き等壓加熱脱水の状態を吟味し、種々異なる條件の下に生成する沈澱酸化物の X 線試験を行ひ、得たる結果を報告してゐる。

室温に於て新らしく沈澱生成したる水化二酸化チタニウム及 $Ti_2O_3 \cdot xH_2O$ の空氣中酸化に依り生成したる新鮮なる試料に就きこの X 線干涉法に依る試験を行ひたる結果は其干涉スペクトル線又は帶を全く認め得なかつたのである。又此二種試料の等壓加熱脱水過程の吟味に依り水は全く連續的過程をたどりて脱水することを確め、従て或一定の水化物の存在を認めることを得なかつた。上記室温にて沈澱したる水化二酸化チタニウムを更に水中十四週間室温に熟成することに依りても X 線スペクトルには別に變化を認めてゐない。然るに更に三十週間之を室温にて水中に熟成するか又は $100^\circ C$. にて六時間水中に熟成することに依り微細なる Anatase の結晶 X 線圖を認めえた。 $100^\circ C$. にて反應沈澱せじめたる水化二酸化チタニウムは Anatase の X 線圖を示し、又四價化チタニウム及硝酸チタニウム溶液を沸點にて加水分解を行ひ、得た水酸化チタニウムは Rutile の X 線圖を與へ、又硫酸チタニウムの加水分解に依りては Anatase の結晶を認めた。低温にて沈澱したる水酸化物を約 $1000^\circ C$. に灼熱して得たるものは Rutile の X 線圖を與へ、只僅かに微量に變化を受けず残留する Anatase の存在夾雜するのを見た。

要するに X 線分析法及加熱脱水の状態の試験に依りて二酸化チタニウムの或一定の水化物の存在を認めることは之を困難として、著者は二酸化チタニウムの沈澱は特に其が沈澱又は熟成に依り生成した場合無水物 TiO_2 (Anatase-型態) の微細晶と吸着水とより成る水酸化物と見做し得られると結論してゐる。(萩原)

4. MnO , MnS , FeO , Fe_3O_4 の結晶構造及膨脹の異状

B. S. Ellefson 及 N. W. Taylor,
J. Chem. Phys., 2, 58 (1934)

MnO , MnS , FeO , Fe_3O_4 はその比熱と温度との關係を表す曲線が 100°K と 200°K との間に於て突起を示す。著者は此の轉移點の前後に於ける各化合物の結晶形を X-線的研究により定め、併せてその格子恒数を測定した。

その結果によると轉移點の前後に於ては構造の變化は起らず、而も測定された温度内に於てはすべての構造は正六面體であることがわかつた。鐵は 765°C に於て之と同様の變化をなすが、此の場合も同様に説明される様に思はれる。

故に比熱温度曲線に於ける 100°K と 200°K との間に於て突然なる變化を示し、比熱が急激に増加することは結晶格子の變化ではなくして格子を形造る原子の電子の状態の變化或は原子の排列の變化を以て説明する事が最も妥當であるとしてゐる。

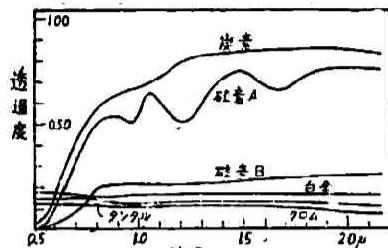
格子恒数測定の結果 MnS と FeO , MnO と Fe_3O_4 とは温度に依る結晶格子膨脹の狀態がよく似てゐる。前者即ち MnO と Fe_3O_4 との場合に Fe_3O_4 に於ける Fe^{+++} と MnO に於ける Mn^{++} とは同じ電子構造であらうと著者は考へてゐる。後者即ち MnS と FeO の場合には同様に電子構造が同じであらうと説明される。而して MnO と MnS との差異の生ずることは S-の分極の爲簡單なるイオン構造を示さないからであらう。(長谷川)

5. スパッタリングによる金膜の製法

E. H. Holburt, Rev. Sci. Instr., 5, 85 (1934)

陰極スパッタリングによる金属膜は實驗室に於ては既に前から使用され其の二三のものは工業方面に應用されて來た。スパッタリングの技術は良く發達して來たが未だ其の機構に就ては明にされて居ない。著者は長い間スパッター法に依る金属膜の製作に従事し其の経験の一端と機構の片鱗並に膜の性質に就て少しく述べて居る。先づ裝置としては色々な場合を考慮し應用に便利なものをつて居る。電流は整流又は整流されない電流を用ひたが結果として大差なかつた。電壓は $1000 \sim 3000$ ボルト電流は $25 \sim 50$ ミリアンペアーを用ひた。大體に於て 100 ワット以上になるとあまり好結果を得ない。尙長時間に亘るか或は熱せられる時は外部

容器を冷却すると良い。膜の純度を良くする爲に陰陽兩極に同金属を用ひ又目的物と陰極との距離は一般に $1 \sim 4 \text{ cm}$ の間が良い。陰極はスパッターを続ける事に



より益々スパッターし易いものとなる。次に同一條件下に於て金属膜製造の速さは (1) Sb , Bi , Cd , Au , Ph , Pt , Ag , Sn , Zn は約30分 (2) Co , Cu , Ir , Fe , Ni , Se , Te は2時間 (3) Mo , Ta , W は數時間 (4) Al , Be , C , Cr , Mg , Si は非常に遅い。而して Cr , Al , Si は Hg 蒸氣 He , Ar ガスの存在にて光學的に不透明膜を15時間以内に於て得て居る。膜の光に對する實驗結果として圖に示す様な透過度と波長の關係を得て居る。即ち Pt , Ta , Cr 膜の透過度は $0.5 \sim 2.2 \mu$ の波長に對して一定であり Si , C の膜は $1.0 \sim 2.2 \mu$ に於て透明である。次に陰極粒子の飛散狀態を知る爲に陰極の前に障害物其の他のものを置いて二三の實驗をなし先づスパッター粒子が周囲のガラス器壁に附着する模様から粒子はさながらガス粒子の飛散する如き模様を呈するに依り夫れは分子、原子の大きさの粒子なる事及陰影の右様並に陰の中心に附着せざる事等より同符號粒子の靜電氣的反撥により粒子が擴散すると述べて居る。(中西)

6. 第一正アルコールと正パラフィン炭化水素の混合物に於ける内部平衡及び蒸氣分壓

Guenther von Elbe, J. Chem. Phys.,
2, 73 (1934)

從來液相混合に於ける内部平衡に關する一般的な理論はイオン溶液の理論以外はなかつた。著者は同一條件の下に於ける異つた系が呈する簡單な類似性から液相の内部平衡に關する根本法則に觸れ得るとの豫想の下に諸種の一次 n -アルコール (エチル, メチル, プロピル, ブチルアルコール) と n -炭化水素 (n -ヘキサン及び n -ヘプタン) との混合熱を $10^\circ \sim 45^\circ\text{C}$ の間の無限稀釋に於て測定した。

實驗結果は混合熱は常に負値をとり、アルコールの

1モルに就て吸収される熱量は稀薄度の増加と共に5800calなる極限に向つて増加する。アルコールのモル濃度と1モルの吸収熱量との曲線は凡ての系に就て同一である。更にn-炭化水素は互に混じても何等影響のない事が分つた。此の結果を吟味すると(1)一次n-アルコールは純粹の液體状態のときは完全に會合して二重分子を作るが炭化水素と混じると解離して単一分子になる。(2)會合は靜電力的の双極力(dipole force)により二つの單一分子の間の水酸基の間に起る(3)熱の吸収されるのは二重分子の解離によるものであつて、アルコール分子のアルキル基は溶媒の炭化水素には影響を與へない。(4)如何なるn-炭化水素に如何なる、n-アルコールを溶しても同じ濃度では單一分子と二重分子との間の平衡は同一である。

此の理論によりn-炭化水素中のn-アルコールの蒸氣分壓は次の式で計算される。

$$\log p = \log f - (Q - Q')/RT + B - b$$

式中 p は分率「に於ける蒸氣分壓、 λ は純アルコールの蒸發熱、 Q は「及び温度 T に於ける混和熱で b は Q の普遍的函数である。 B は普通の蒸氣壓の式で決定され測定した温度の範圍では常數である。 λ , B はアルコールの性質によつて變り、 Q と b とはモル濃度及び温度によつて變る。

Q の特別の場合についても b が一旦定められると他の系に於ける蒸氣分壓が計算される。任意の温度及濃度に於ける解離度を計算する式も出された。(長谷川)

7. 強電解質水溶液の比熱

A. G. Somoylovich. Sow. Phys., 4, 843 (1933)

強電解質水溶液の比熱は稀薄溶液に於ては純水のものよりも小にて或る濃度で最小値を呈し、其れ以上は濃度と共に増大する。著者は此の現象をイオンの水化溶媒分子の分極、解離より説明せんと企ててゐるが水溶液の内部状態が判然せぬ以上、勿論それは定性的のものである。水溶液中に於てはイオンの水化に依り純水中に於けるよりも水分子の自由度は減少してゐる。従つて是が稀薄溶液の比熱減少の原因であるとの考の下に簡單なる溶液の比熱式を假定し、即ち $\Delta C = Mn \frac{C_0}{55.5} - 12MR - 5MnR$ (ΔC は溶液と純水との比熱の差、 M は水溶液の濃度、 n は水化數 (Hydratationszahl)、 C_0 は純水の比熱、 R は氣體恒數)、此の式より Na , K のハ

ロゲン化物に就て水化數を計算すると Ulich [Z. Elektrochem., 36 497 (1930)] が水溶液のエントロピー減少より得た値と大體一致する。但し Ulich (同上) 及び Lenard [Ann Physik 61, 665 (1920)] が電氣傳導より得た値よりは遙に小で、是は自由度減少の項に關係する譯にて兎も角稀薄溶液の比熱減少はイオンの水化に歸すべきである。

勿論茲には簡單の爲めに水分子に對するイオンの分極効果、解離効果を無視してゐるが濃度が増大すれば此等の効果を考慮すべきである。而してイオンに依る重合水分子の解離は明に溶液比熱の減少を伴ひ、是に反してイオンの分極効果は水分子の密度増大を引き起し比熱の増大を來す。此の兩者の効果相等しき時に溶液は最小比熱を呈し、濃度の増加と共に後者の効果前者に打克つが故に比熱は濃度と共に増大す。故に溶液の比熱に就てはイオンの牽引力に依る影響を考慮すべきである。(久米)

8. 液體アムモニア内の溶解熱及反應熱

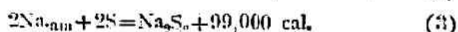
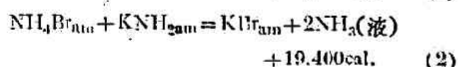
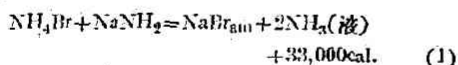
C. A. Kraus J. A. Ridderhof, J. Am. Chem. Soc., 56, 79 (1934)

水以外の溶媒に對する電解質の溶解熱に對する文獻は非常に少い。水以外の溶媒で水に溶けない多くの物質をも溶かし透電恒數の低い溶媒としてアムモニアは非常に適して居る。更にアルカリ金屬を含む反應の如き水溶液では起り得ない反應をも液體アムモニアでは取扱ふ事が出来る。

アムモニアは揮發性の爲に普通の方法は用ひられない。著者創案の液體アムモニア熱量計による熱量計算は熱効果に依り蒸發するアムモニアの水に對する溶解量と液體アムモニアの既知蒸發熱とより主として行ひ熱電對にて測定せる熱量計等の温度變化及輻射熱等を補正值とする。氣液兩相の平衡及温度平衡を促進する爲に液面を攪拌する。Dewar 瓶内の液體アムモニアは更に Dewar 瓶に包まれた沸騰アムモニア恒温槽に依り圍まる。此の熱量計用アムモニアは先づ Na で乾燥し更に容量瓶に一定量凝縮させ更に凝縮により熱量計に導く。熱量計と蒸發するアムモニア吸収用の水とは硝子管により連結され安全弁として少量の水銀を挿入して居る。吸熱反應の場合は氣相のアムモニアが熱量計内に凝縮するから最初のアムモニア平衡壓まで硝酸アムモニウムに吸収されたアムモニアを蒸發させ其の蒸發量を計算に使用する。發熱反應の場合水に吸収せ

るアムモニア量は重量法又は滴定法 (C. A. Kraus 及 R. F. Prescott, J. Am. Chem. Soc., 56, 86 (1934)) に依り求む。

Na, K, NH_3 , Ag 等の鹽類の溶解熱は水に於ける如く大體同じ程度で、水に對する場合は之等の溶解熱は概して負であるに對しアムモニアの場合は KNO_3 を除き悉く正の溶解熱を持つ。Na も -1400cal の溶解熱を示す。次に反應熱の測定より化合物の生成熱が計算され概して既知の値と良く一致して居る。二三の反應例を示すと



(1) アムモニアの生成熱を NaBr の液體アムモニアに對する溶解熱と NH_4Br , NaNH_2 , NaBr の既知生成熱より求めると高温にて求めた Haber の値と良く一致する。(Kraus 10,930cal.; Haber 10,950cal. (0°C))

(2) アムモニア溶液に於ける KNH_2 の中和熱は水溶液に於ける強酸強鹽基の中和熱より遙かに大い。

(3) 之より Na_2S_2 , 同様な反應より Na_2Te , Na_2Te_2 の生成熱を Na と S, Te を直接反應させて求められる。アルカリ金属と陰性な元素との化合物の生成熱を直接熱量計にて測定し得るは本熱量計の一特長である(松山)

9. アンモニア觸媒のアルカリ原子放出

A. K. Brewer, J. Chem. Phys., 2, 116(1934)

Kunsmann 及 Brewer 等は觸媒として用ひられる金屬、(主としてアンモニア觸媒)の物理的性質を、熱電子學的に、或は光電子學的に研究して、加熱されたアンモニア觸媒から、アルカリの正イオンが放出される事、Fe, Ni, Pt 等の光電効果に對して、 NH_3 , H_2 , N_2 其他の氣體の吸着が、夫々特殊な影響を及ぼす事、及び促進劑 (Promoter) として用ひられる Al_2O_3 , 或は K_2O 等の影響の存在する事などを發見して居る。

この報告も、その續きであるが、研究方法としてはアンモニア觸媒(Fe_3O_4 に K_2O , Al_2O_3 或は $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 等を混じて還元せるもの)に對して上述の二つの方法を同時に用ひて居る。

即ち白金線上に塗り着けた觸媒を電氣的に一定時間加熱し、之に對立する純鐵極の電壓を加減する事に依

り、放出される K^+ イオンのみをこの上に附着せしめたり、或はイオン及び K 原子を共に附着せしめ、次にこの鐵極に紫外線を投射して、これの光電効果を測定し、標準光電効果曲線と比較して、K の附着量を計算し、この結果から、始め觸媒から放出されたイオンと中性原子の割合を考察せんとするのである。

實驗結果としては、一般に加熱の初期に於ては中性原子の放出が、イオン放出より遙に大なる事を示すが時間の経過と共に原子放出は認められぬ程迄減少する。然るに之に Al_2O_3 を含む場合には、その原子放出の時間が比較的長引き、又同じ程度のイオン放出をさせるに要する温度が高くなる。一旦 sinter させた觸媒に於ては原子、イオン兩放出が共に増大する。これはアルカリが表面に彌散し易くなる爲であると考へられる。 Al_2O_3 は sintering temperature を高める傾向が認められる。

Becker の "Adion grid theory" から、放出されるイオンと原子との比は次の如く與へられる。

$$E(\text{イオン})/E(\text{原子}) = e(\phi - U)/RT$$

但し ϕ は表面の仕事函数、 U は K 原子の電離電壓である。今の場合 K^+ の Adion (Adsorbed ion) の存在は Fe の ϕ を低下せしめると考へられるから、K の表面密度の減少と共に ϕ は増大し、従つて上の關係からイオン放出の割合が増大する事が豫想され、加熱初期に於て原子放出が隆人に起り、時間の経過と共にイオン放出の割合が増大すると云ふ事實と一致する。

アルカリの表面密度が一分子層の百分の一程度になれば、表面の仕事函数が低下して K の電離電壓以下となり、上式に従て原子放出が起り始める。(後藤)

10. 金屬表面に於ける脂肪酸の一分子層の界面電壓

L. Jacobs, Trans. Farad. Soc., 30, 303(1934)

液體表面に於ける不溶解性物質の薄膜の性質に關しては、Langmuir, Adam 其他多くの人々に依て、その表面壓(或は表面張力)の變化の觀察から精細な研究がなされ、斯る物質薄膜に、二次元的氣相、液相及び固相に相當する三種の状態の存在する事が認められて居る。

Rideal はボロウムの空氣電離を利用した空氣電極を用ひて、斯る表面薄膜に依る界面電壓の變化を觀察して、上と同様の結果を得ると共に更に研究を固體表面上の薄膜に迄擴張した。

Jacobs は Rideal の研究法を用ひて金、銀及び白金の表面に脂肪酸薄膜を作り、この時脂肪酸の表面密度と界面電圧との関係を観察した。

Caprylic acid の場合には、表面密度の増加と共に界面電圧は次第に飽和状態に達して、著しき屈折點を示さないが、Myristic acid の場合には、脂肪酸一分子に對する表面積が約 39 \AA^2 の時と 20.6 \AA^2 の時に於て著しき屈折點を示し、これ等の點に於て、表面相の轉換の存する事が推察される。即ち液面上の薄膜に於ける如く、上の二屈折點は、脂肪酸の表面相が、表面密度の増加と共に蒸氣相 → 液相 → 固相なる轉換をなす事に對應するものと考へられる。

尙、偏光を用ひて、上の薄層の厚さと表面密度との関係を求めた際に二ヶ所の屈折點が現れると云ふ事は上の假説的考察に重要な根據を與へるものと考へられる。

實驗に際しては、(一様な薄膜を作る爲に)、裝置を充分乾燥する爲の注意が拂はれて居る。

後に Joffe-Lukinsky 等の報告した様な二分子層三分子層は認められなかつた。これは彼等の方法に於て乾燥と云ふ事が閉却されて居た爲であらうと云つて居る。(遠藤)

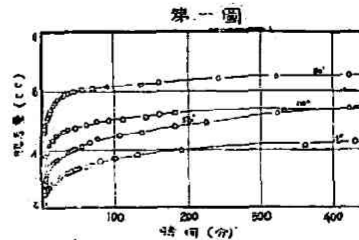
11. ZnO , $\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2$, ZnO-MoO_3 による

H_2 の吸着

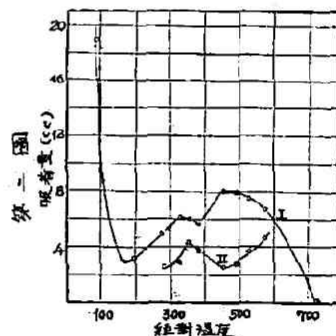
H. S. Taylor 及 C. O. Strother, J. Am. Chem. Soc., 56, 586 (1934)

金屬酸化物の表面に H_2 が吸着される場合、それに作用する力及エネルギー關係が如何なるものであるかを詳しく研究する爲に此の研究をした。裝置は此の目的の爲に従來著者等の研究室に於て使用されて居るものよりも更に正確なるものを使用し、特に定壓を自動的に保つ可く特殊なる考案を施した。吸着劑は ZnO , ZnO を Cr_2O_3 にて助觸したるもの、即ち亞クロム酸亞鉛 [$\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2$], 及 ZnO を MoO_3 にて助觸したるものを使用して居る。吸着量の測定は普通の方法によつて居る。之と共に吸着速度を測るのであるが之は定壓 760mm. に於てなされた。

實驗結果 (i) $110^\circ\text{--}302^\circ$ 間に測定せる吸着速度は Taylor 及 Sickman [J. Am. Chem. Soc., 54 602 (1932)] の結果と一致して居るが、 $0^\circ\text{--}110^\circ$ 間に於ては(上記の研究は此の温度範圍に於ては研究して居らぬ)第一圖に示すが如き異常性を呈する。即ち、 50° 及 80° に



於ける吸着量及吸着速度が 110° に於ける其れ等よりも大である。斯る異常性は數個の材料を用ひ、24回の實驗に於て再生して居るし、又、他の實驗的誤差等(即ち、 ZnO が還元される等)に依るものでない事を立證して居る。更に $110\text{--}302^\circ$ に於ける吸着量及吸着速度を測定し、此の範圍に於ては速度は温度の上昇と共に大になる事を見て居る。更に低温 ($-78^\circ\text{--}180^\circ$) に於ける吸着量を測定し、其の Isoster より吸着熱が 1000 cal なることを見つけ、之れが van der Waals 吸着である事が判つた。今全温度範圍に於ける同壓曲線を書くに第二圖の如くなる。之れより、絶對温度 270°K と



500°K に於て二つの極大の現れて居る事を見る。此の範圍に於ては H_2 は活性化吸着をなすのであつて、此の二つの極大點の出現は活性化熱を異にする二つの活性化吸着の存在を示すものであるとした。此の結論は第二圖の外に吸着速度が温度を上昇せしめる事によつて漸次速くなり、更に上昇せしめると、却つて減少し始め(第一圖參照)、尙ほ、上昇せしめると再び速くなると云ふ事實(上述 $110^\circ\text{--}302^\circ\text{C}$ に於ける速度の項參照)よりも推論し得られる事である。なほ、第一圖及其他の各速度曲線の傾斜より、其の速度恒數を求め Arrhenius の式より活性化熱を計算すると $0^\circ\text{--}110^\circ$ に於て 5Kcal, $110^\circ\text{--}302^\circ$ に於て 12Kcal なる事を見た。

(ii) $\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2$ に就いて、 Zn を Cr_2O_3 にて助觸する時には其活性度が增加すると云ふ事が見出されて居る。

る [Taylor 及 Kistiakowsky J. Am. Chem. Soc., 27, 322 (1931)] が此の場合にも之が異なる事を認めた。即ち (a) van der Waals 吸着が増大し (b) -78° に於て既に活性化吸着が起るのである。著者は此の吸着剤にては活性化吸着が唯一種のみである事を同圧曲線より、又、活性化熱が温度の如何なる範圍に於ても略一定なる事(但し壓一定の時)より推斷して居る。

(iii) $\text{ZnO}-\text{MoO}_3$ に就いて、 ZnO を MoO_3 に接觸する時には却つて其の活性度が減少する事が見出されて居るが本實驗も之を確めて居る。即ち (a) van der Waals 吸着は起るのであるが其の量は前二者に比して少く、(b) $-78^{\circ}-200^{\circ}$ に於ては吸着を起さないが、 200°C より徐々に活性化吸着をするのである。活性化熱は 17Kcal である。(李)

12. Cu による CO の吸着熱

R. A. Beebe 及 E. L. Wildner, J. Am. Chem. Soc., 56, 642 (1934)

吸着剤の表面が種々活性度の相違せる表面原子よりなる事を立證せんが爲、多くの研究者は微分吸着熱の吸着濃度による變化を測定して居る。殊に吸着初期、即ち、吸着濃度の小なる部分に於ける變化は此の見地よりすれば最も重要な部分である。従來此の部分に就き (a) 微分吸着熱は吸着濃度と共に減少するを以つて吸着剤表面の不均一性を實驗的に確め得たと云ふ研究と、之に反して最近 (b) 此の部分に於ける微分吸着熱は吸着濃度に無關係に殆ど一定であつて、吸着熱の測定では表面の不均一性は殆んど認め得られないと云ふ二つの研究がある。殊に後者の結果を得たる研究者は前者の結果を得たる研究者の使用せる装置の不適當なる事を指摘し、從つて其の結果は信用するに足りないと云ふて居る。著者の一人 Beebe は Cu に對する CO の吸着熱を測定して (J. Phys. Chem., 30, 1538 (1928)) (a) の結果を得て居るが、之は新しい見地より實驗をやり直して見る必要があるとして此の研究をしたと云ふて居る。按て此の低温度部分に於ける微分吸着熱の測定に際して最も困難にして誤差の原因となるものに次の二つがある。(i)、低壓に於ては吸着剤の細粒と溫度計間の熱傳導が遅いこと (ii) 最初の吸着が吸着剤全面に亘つて均一に起るのではなく、或る限定せる部分(例へば瓦斯が吸着剤と最初に接觸せる部分)に於て起る事である。(尚ほ、物化進歩、6巻、抄録36頁参照)。本實驗に於ては之等の誤差の入らない様にす

る爲め、最正確と思はれる Garner 研究室に於けるカロリメーターを更に改良し、温度の記録は、銅-コンスタンタン、熱電堆を流れる電流を正確な電流計に導き其の鏡の傾きを光によつて活動寫真にとる様にして居る。斯くして温度と時間との曲線を得、之を $1=0$ に迄外挿法によりて其の正確なる上昇温度を得るのである。斯様にして微分吸着熱を求め、吸着濃度との關係圖を求めて見ると、著者の前實驗及 Garner 研究室の結果と同じく、低吸着濃度に於ては其の増加と共に吸着熱の著しき減少を示す事を見た。著者は此の結果より更に進んで Taylor 及 Kistiakowsky の Cu に對する CO の吸着熱が低吸着濃度に於て複雑になつて居るのはカロリメーターの缺陷によるものとして居る更に前實驗(前出)に於て Cu に對する H_2 の吸着熱は Ward の結果 (Proc. Roy. Soc. A, 133, 506 (1931)) と同様に吸着濃度に無關係に一定である事を見たのであるが、此の際に使用せる Cu は本實驗のそれと全く同一のものであつた。如何にして此の兩氣體が其行動を異にして居るかは今の所推論を下す事は出来ないから今後の研究に俟つと云ふて居る。(李)

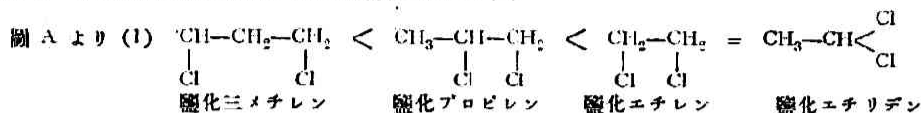
13. 活性炭素に依る二硫化炭化水素蒸氣の吸着 [IV]

J. N. Pearce 及 J. F. Eversol 38, 383 (1934)

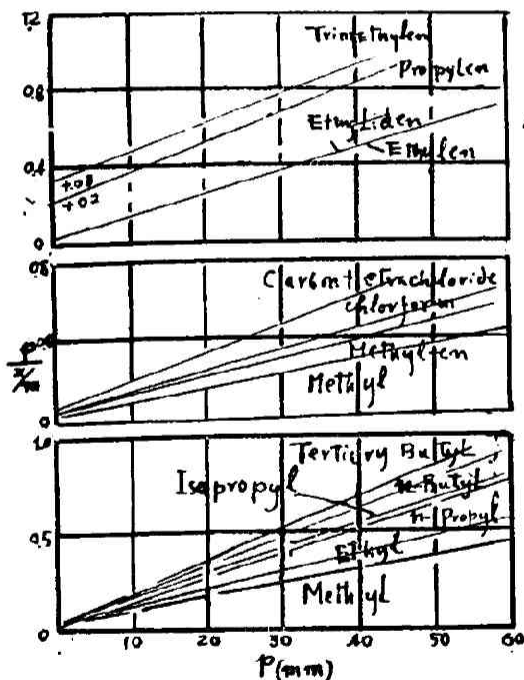
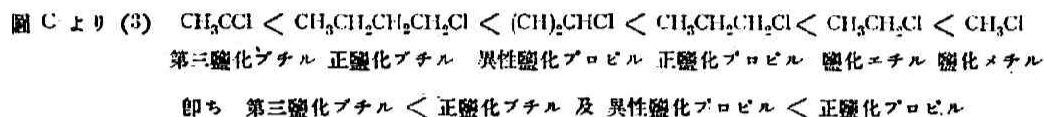
前報に於て吸着剤の表面と蒸氣分子間の吸引力は分子中に存在する或る一つの原子又は原子團に依つて大いに影響されることを假定した。即ち活性炭素に對する鹽化アルキルの吸着の場合は分子中の鹽素原子が重要な役割を演ずるとした。若し此の假定が正しいとしたならば鹽素置換位置、其の數及被置換體分子の構造が吸着に重要な關係を有するだらふと期待される。本報に於ては、この豫言を確めるために鹽化エチレン CH_2Cl_2 , H_2Cl , 鹽化エチリデン, CH_3CHCl_2 , 鹽化プロピレン, $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, 鹽化ニメチレン $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ に就きて前報と同様の試料と装置を用ひて $0\sim 136^{\circ}\text{C}$ に於て吸着量を測定し、比較的高壓(略 1cm Hg 以上)に於ては Langmuir の式が適用されるが、それ以下の壓力では Langmuir の式が適用されない事を見出した。進んで結果の考察を行わんが爲めに次の如く考へた。各蒸氣の吸着量を比較するには、その蒸氣分子の熱エネルギーが等しい様な條件でなさねばならない。これが爲めに便宜上各蒸氣の純液の沸點に於ける吸着量を求め(前報に使用せる蒸氣に就いて

も同様にやつて居る)更に之に付き Langmuir の等温圖を求めた。圖がそれであつて縦軸は $P/(x/m)$, 横軸は壓力 (P) である。茲に於て x/m は平衡壓 p の下に於ける一瓦の炭素に依り吸着せられた蒸氣の (N.T.P.)

cc. 数である。これに依つて吸着量と鹽素原子の位置其の數及被置換體分子の構造との間に夫々次の關係があることが解る。



然し低壓にては、鹽化エチレン < 鹽化エチリデン



(1) は一つの鹽素原子が一つの活性中心 (著者は, Elementary space と言つて居る) に吸着されるとすれば容易に説明される。又鹽化エチリデンが鹽化エチレンよりも低壓に於て吸着量の大なることも次の如く説明される。即ち前者に於ては二ヶの鹽素原子が同一炭素原子に結合して居るから一つの活性中心に吸着され炭化水素基を外側に向はしむるに依ると云ふ。

(2) に就いては別に説明を加へて居ない。

(3) に於て第三ブチルの吸着量が鹽化ブチルよりも小なること及異性鹽化プロピルが鹽化プロピルより吸着量の小さなこともその構造より容易に理解される。

(1), (2), (3) を通して次のことが云へる即ち高壓下に於ては分子量大なるもの、分子容大なるもの及沸点高きもの程吸着量は小であるがこの關係は低壓に於ては全く反對である。(低壓の部分は圖 A, B, C. に表はれて居ない) この事に就いても何等言及して居ない。又低壓に於て Langmuir の吸着式が適用されない事に就き著者は次の如く解釋して居る。活性炭素の表面は不均一なるを以て低壓では先づ最も活性な部分に蒸氣が吸着され次々に活性な部分に吸着せられると考へられる。故に Langmuir の均一表面に於ける吸着式は適用されない。然るに高壓ではある程度蒸氣が吸着せられて略々表面が均一性を得る様になれば Langmuir 式が適用されると考へて居る。

最後に本研究に於て使用せる二鹽化炭化水素に就き其の吸着熱を isother から計算して次の値を出してゐる。

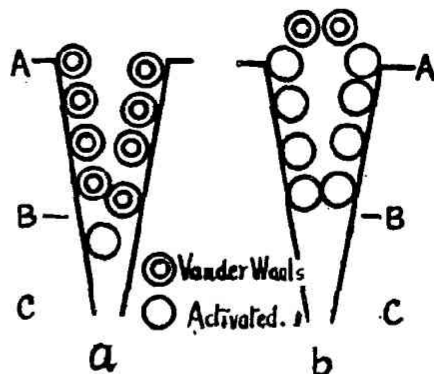
鹽化エチレン	11,500 cal
鹽化プロピレン	13,160 cal
鹽化エチリデン	10,965 cal
鹽化三メチレン	13,700 cal

(清田)

14. 活性化吸着と Van der Waals 吸着との関係 J. Howard, Trans. Farad. Soc., 30, 278(1934)

1930年に Benton が又 1931 年に Taylor が、一般に吸着には Van der Waals 吸着と活性化吸着の二通り有ると云ふ事を見出して當時迄説明出来無かつた多くの不均一系触媒作用を明快に説明する事が出来た。Taylor に續いて Garner 及 Kingman 又 1932年には Maxted 及 Benton 等の研究者に依つてこの二つの吸着は全然相異なる吸着型である事が證明された。Ward は併し彼の實驗結果及 Taylor の金屬の酸化物に對する水素又 Lenton の種々の金屬に對する水素の吸着に於て吸着の遅い速度の出現は Smekal の細隙に瓦斯分子が入り込む所の活性化擴散で説明出来ると云ふ事を提唱した。一方又かゝる現象は Burrage に依ると表面上で不純物が存在して居る爲 Van der Waals 吸着を妨害する爲に生ずるものであるとして居る。上記 Ward 及 Burrage の説に反對して居るのが本論文である。著者の實驗に用ひた吸着劑は酸化クロムのゲルで瓦斯は水素である。吸着等温線は全然再生的であつて平衡壓は瓦斯壓の増減に拘らず一分以内に到達した。實驗結果としては高温にて豫め水素にて適量活性化吸着を行はしめて置いた觸媒に就き水素及窒素の等温曲線を作つて居る。曲線の性質を見ると活性化吸着の量の多少に拘らず曲線は再生的である事や活性化吸着の量が増大すると Van der Waals 吸着が減少すると云ふ事が解る。著者は先づ Burrage の説に反對して居る。即ち豫め表面に水素が吸着されて居ても窒素の吸着平衡は常に一分以内に到達すると云ふ結果から見ても不純物説は妥當で無い。又酸化クロムに對するエチレン及エタンの吸着に於て兩瓦斯は不純物の存在に同様に敏感であらねばならぬにも拘らず吸着量は 80° , 110° 及 304°C に於て前者が後者に比して非常に多いと云ふ結果から見ても Burrage の論説は妥當で無いと反對して居る。次に著者は Ward の説に反對して居る。Ward の考へでは一般に收着は物理的吸着と瓦斯分子が Smekal の細隙に入り込む所の活性化擴散の和であるとして居る。

活性化擴散は勿論表面現象では無い。模型圖に依りて Ward の説を説明すると低温では吸着が圖 (a) の B 點迄非常に早く起るが高温では活性化擴散に依り B 點より下部に擴散して行くと考へる。著者の實驗に於ては水素及窒素の等壓等温曲線を見ると高温の收着 (活



性化吸着) は一定の飽和値迄連續的に低温吸着 (Van der Waals 吸着) を減少するのである。この結果を説明するには圖の (b) の如く活性化吸着を行つた瓦斯分子は固く表面に固着し Van der Waals 吸着を妨害する即ち細隙を機械的に狭くする事に依りて最も早く説明出来るとしてゐる。此れに反して Ward の説を取らば、此の結果は到底説明出来ない。何んとなれば豫め高温に於て B 部に瓦斯を收着せしめて置く事により、低温に於ける AB 部の吸着量の減少を來たすとは考へられないからである。故に著者は活性化吸着は純然たる表面現象であるとしてゐる。(川北)

15. 銅に對する水素の吸着に於ける $(\text{CN})_2$ の毒作用 Carrol W. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 56, 847 (1934)

先に CO 被毒 Cu につき H_2 の吸着量を測りしに低壓部では吸着量の増加が起り、高壓部では其の減少を見た。之を説明するに著者は低壓部に於ける吸着量の増加は CO と H_2 との複合物の生ずる事によるとし、高壓部に於ける減少は吸着の第二次作用例へば彌散、溶解等の阻止によるものとした。其の後 CO 被毒 Ni に於ても H_2 の吸着量は低壓部で増加する事が知られた。此處に於て著者は之の事を更に確める爲に本報文に於て $(\text{CN})_2$ 被毒 Cu に就き 0°C で H_2 の吸着量を測つてゐる。此の場合には低壓及高壓部を通じて熱處理、11g 被毒の場合の如く吸着量の著しき減少を生じた。之によつて CO 被毒の場合に於ける低壓部の吸着量増加は CO-H_2 の複合物の生ずる爲である事は明かである。又著者は高壓部に於ては被毒しない觸媒よりも速に吸着平衡に達する事を觀察して之を次の如く説明してゐる。收着は單なる表面吸着と第二次

作用即ち溶解等の相違せる二つの過程よりなる。而して前者は如何なる壓力に於ても存し後者よりも早く平衡に達するに反し、後者は比較的高壓に於てのみ存し、而も平衡に達するに長時間を要する。本實驗で高壓部に於ても平衡に速に達したる事は尋がかる第二次作用を阻止した爲であるとしてゐる。(前谷)

16. アムモニア合成の鐵觸媒への窒素の吸着

P. H. Emmett 及 S. Brunauer, J. Am.

Chem. Soc 56, 35 (1934)

アムモニア合成觸媒反應の機構として觸媒の表面で窒素が鐵原子と化學的結合或ひは或種の吸着を起し之が氣相中の或ひは吸着された水素と結合する事が考へられて居る。

著者等は一氣壓に於ける窒素の鐵觸媒への吸着速度及び吸着された窒素の量の壓力と溫度による變化を測定した。用いた觸媒は次の三種である。

觸媒 931 促進劑として 1.3% Al_2O_3 及 1.5% K_2O を含む鐵

921 促進劑として 1.31% Al_2O_3 を含む鐵

873 促進劑を含まざる鐵

一氣壓に於ける窒素の吸着の初速は溫度と共に増加する事は一種の觸媒につき同様であるが、吸着量は觸媒 921, 931, 873 の順に減少した。吸着速度の測定値から活性化エネルギーを計算すると觸媒 931 に就いて

窒素の吸着量	1.7 c.c.	2.3	3.6
活性化エネルギー	14,400 cal	15,400	16,000

200°乃至450°に於ける吸着量と壓力の關係は Freundlich の式と一致する結果を得、窒素の吸着量は $(P/P_0)^{1/2}$ に比例した。この等溫曲線から吸着熱として 35,000 cal/mole の値を得、脱着の際の活性化エネルギーとして 51,000 cal の値を得た。

400°で 800 cc/min の流速で生成するアムモニアの量を測定した結果は觸媒 973, 931, 及 921, で夫々 0.026%, 0.178% 及 0.33% であつた。この結果と吸着速度の曲線から最初の一分間に吸着された窒素の量とアムモニア生成に消費された窒素の量の大体等しい事が簡単に計算された。即ちアムモニア合成の機構の第一段階は窒素の吸着による事が示された。併しこの研究では觸媒 931 が 921 よりも活性度の大きな事は説明し得なかつた。尙吸着された窒素が原子状として或ひは分子状で吸着されて居るかも明かにし得なかつた。

-180°に於ける窒素の吸着も測定したが之は物理的吸着で Benton 及 White の示した様な曲線の屈折點は認めなかつた。(中村)

17. 高度分散金屬によるアンモニアの生成に就て

D. P. Dobyschin 及 A. W. Frost,

Z. Elektrochem., 40, 80 (1934)

一般に金屬を細かい粉末にすればする程、觸媒として活性なものが得られる。1929年に Frankenburg は新しい方法によつて金屬を原子に迄分散せしめる事に成功した。斯くの如き方法によつて原子状に分散せしめた鐵はアンモニア合成の觸媒として如何なる態度を示すであらうか。此問題に就ては從來から議論があつてアンモニアは少しも生成されないと云ふ結果と、Müller 及び Schwabe の如くアンモニアの生成を認めたと云ふ結果とがある。著者はそこで此問題を確かめる爲に Frankenburg の方法によつて、特に吸着瓦斯の脱着と云ふ點に注意して實驗を行つた。其方法は液體空氣の中に浸したフラスコの中に於て加熱タングステン線條によつて白金或は鐵と食鹽とを同時に蒸發し、器壁に凝結せしめる。0.1 mm 以下の低壓に於て窒素及び水素の混合瓦斯を滿して置くとき蒸發した金屬原子が之等の瓦斯を吸着する爲に壓力が低下する。此壓力の減少を吸着のみによるか又は吸着と同時にアンモニア生成が行はれてゐるかを決定するのは困難な事である。著者はアンモニアを集める爲にフラスコに連續して U 字管を設け之を液體空氣で冷却した。又フラスコの内壁に金屬によつて吸着された瓦斯を脱着する爲に容器を 360°迄加熱した。操作はフラスコ及び U 字管を液體空氣で冷却したまゝ一定時間金屬を蒸發した後(此間壓力は減少する)、フラスコを加熱して脱着し(壓力増加)、最後に全部を室温に戻すと、白金の場合は壓力の減少を來しアンモニアの生成が認められるが鐵の場合には壓力の變化は僅でアンモニアの生成が考へられない。

此論文に續いて Müller 及び Schwabe は此實驗結果を反駁してゐる夫によれば鐵の場合にもアンモニアは生成されるが、脱着の際の加熱によつて分解すると云つてゐる。今後更に此問題に就て論争が行はれるであらう。(窪川)

18. 炭酸瓦斯の炭素に依る還元速度

M. A. Mayers J. Am. Chem. Soc.,

56, 70 (1934)

不均一系反応 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ の速度測定を流導法に依り行ひ理論的見地よりその還元機構を考察した論文である。炭酸瓦斯の還元は一気圧の炭酸瓦斯が一平方極の石墨表面と接触する際に一秒間に生成される一酸化炭素の量を測定しこの場合 $950^\circ - 1100^\circ C$ に於ては

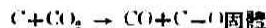
$$\log A_1 = 5.07 - (38.700/4.575T)$$

$850^\circ - 950^\circ C$ に於ては

$$\log A_2 = 3.40 - (32.360/4.575T)$$

なる事を示して居る。但し A_1 及 A_2 は上記條件に於ける炭酸瓦斯生成速度を表す。T は絶対温度。

次に反應機構を論じ



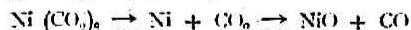
であるとして居る。この場合 $C-O$ 固體は酸素が吸着或は液解したものか又は一酸化炭素が吸着したものか化学的性状は判明せざるも兎に角 $C-O$ 固體を認めて居る。(川北)

19. エチレン、エタン及び水素の吸着とエチレンの水素添加反應との關係に就いて

R. Klar, Z. physik. Chem. [A], 168,

215 (1934)

ニッケル觸媒に依るエチレンの水素添加反應の研究である。瓦斯の吸着實驗は大體 $0^\circ C$ から $200^\circ C$ 附近に亘つて調べられてゐるが、主としてエチレン吸着に就いて詳述されてゐる。水素添加の方は主として $100^\circ C$ 附近に於て恒容装置で行はれてゐて、全壓は5耗水銀以下、水素とエチレンの混合比は常に 1:1 のものに就いて實驗されてゐる。觸媒は複酸ニッケルの熱分解に依つて造つたものであつて、



なる關係から酸化ニッケルと一酸化炭素を含有するものと考へられる。此の機に一酸化炭素に依つて被毒された觸媒への水素吸着は既に Benton 及 White に依つて研究されてゐて、著者の實驗も同一の結論を與へた。即ち觸媒表面に於ては水素は一酸化炭素と一つの安定な化合物を造りもはや活性化されないものとなる。従つて此の場合結局水素が一種の毒作用を呈するわけであつて、水素を豫め吸着せしめた觸媒に於ては反應は殆ど進行せず、エチレンを豫め吸着せしめて置

くと反應が速かに起る。即ち通常の水素添加反應の場合とは反對にエチレンの吸着が反應速度を支配するわけである。そこでエチレンの吸着を調べてみると不可逆吸着をなす爲に吸着量と平衡壓の等温曲線を取る事は出来なかつたが、吸着は先づ van der Waals の吸着が行はれそれが活性化吸着に移行する事を確めた。その場合活性中心に於ては吸着分子の滞在生命が長い爲に速かに活性化が行はれる。此のエチレンの活性化吸着の速度及量と水素添加反應の速度とを比較してみると、いづれも大體 $130^\circ C$ 附近で最大値を示し、エチレンの吸着が反應速度を左右する事を明かに示してゐる。(外山)

20. 中間生成物決定に對する物理化学的方法に就いて

H. Schmid, Z. Electrochem., 40, 274 (1934)

化學反應は屢々二種以上の部分反應からなる複雑な機構を有し、従つて反應の途中に於て最終生成物とは異なる中間生成物を生ずる事が珍しくない。此のやうな化學反應の機構は一般に二つの方法に依つて研究する事が出来る。第一は化學反應速度の研究に依つて中間反應従つて中間生成物を推定する方法であつて、第二はこれと逆に中間化合物を直接檢出して反應の機構を定め反應速度式を誘導する方法である。第一の方法は中間生成物の濃度が小さい時にのみ可能であつて第二の方法は一般に中間生成物の量が大なる時に可能である。反應速度式が決定されても反應の機構は幾通りにも考へられる場合が多いから、此の様な場合は第一の方法に依つて中間生成物及びその安定度等の性質を決定する事は出来ない。中間化合物に關して第一の方法が間接的な推定を與へ得るに過ぎないに反して第二の方法はこの點直接的であり従つて中間生成物及びその性質を明確ならしめる事が出来る。その場合中間生成物を適當に分離檢出出来る事もあるが、一般には中間生成物は他のものと平衡を保つて存在するから、反應系内からこれを安定に取り出す事は不可能である。従つて多くの場合中間化合物の檢出は反應系内に於てその濃測定出来る物理學的な方法(例へば分光學的、又は電氣化學的等)に依らねばならぬ。その場合靜的方法と動的方法とを考へる事が出来る。前者は反應系内が全く平衡状態に達して平衡量として存在する中間生成物を前記の物理學的方法で研究する場合であり、後者即ち動的方法とは反應物質を流動法に

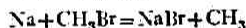
依つて反応管内を共に流して反応を行はしめる場合である。此の場合流速を一定にすれば反応管内は定常状態を保つべく、従つて反応管の或る一定位置に於ては反応系の状態は一定不変であつて靜的方法と同じく測定に長時間を要しても測定結果に何等影響を及ぼさない。そればかりではなく、測定的位置を變へる事に依つて反應の時間的變化をも測る事が出来る。

著者は以上の種々の場合に就いて夫々實例（主として溶液反應）を擧げて説明してゐるが、要するに中間生成物の量の大小に應じて反應速度測定に依る方法と直接的な物理學的的研究法とを正當に使い分けなければならぬと云ふのである。（外山）

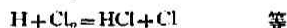
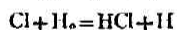
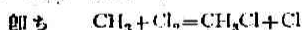
21. ナトリウムとハロゲン化アルキルとの反應に依るメチル及びエチル基の遊離

E. Horn, M. Polanyi 及 D. W. G. Style,
Trans. Farad. Soc., 30, 189 (1934)

細管中にて Na を熔融せしめ、その上を通じた H_2 の氣流を細口を通して、その外筒中を流れる CH_3Br (又は C_2H_5Br) 中に導き出すときは細口に於て Na 蒸氣は臭化アルキルに作用して



なる反應によつて焰を生じ、遊離基 CH_3 が生成する。この CH_3 を検出するには之を更に次の細口を通して Cl_2 の氣流中に導けば遊離基 CH_3 の爲に H_2 と Cl_2 との反應が誘起される。



この反應の連鎖の長さより CH_3 基の生成率を計算することが出来る。その結果は約10%である。 Cl_2 の代りに I_2 を、又 H_2 の代りに N_2 を用ひて行へば CH_3I が生成し、その定量分析によりても、ほぼ同一の生成率を得る。温度を上げ Na 蒸氣の分壓を増加する程、 CH_3 の生成率の減少する事實は、 CH_3 の再結合が二分子反應によるものと考ふれば、比較的低い温度の間は説明がつく。 CH_3 (又は C_2H_5) は遊離状態にて最大距離 8cm を飛行し得る。（北川）

22. 低壓に於ける五酸化窒素の分解

E. F. Linhorst 及 J. H. Hodges, J. Am. Chem. Soc., 56, 836 (1934)

一分子反應の理論として現在信ぜられてゐるものは

Lindemann によつて提唱され、Hinshelwood, Rice-Ramsperger 及び Kassel によつて理論的に取扱はれた所の機構である。これは二分子衝突による活性化を考へる故に低壓に於ては二次反應にならなければならない。五酸化窒素の分解に就て上述の理論を證明せんとする目的で低壓に於ける測定が數多く行はれたがその結果は種々で一定しない。著者は本實驗に於て22 l の大きさの反應容器を用ひ 35°C–65°C の温度の範圍に於て 0.005–0.0005mm の壓力の下に於ける分解速度を測定し、一次反應速度式に従つて速度恒数 K を計算した所、壓力の低下と共に K が小さくなることを認めた。即ち反應の次數が大きくなつたのである。實驗方法は反應系を液體空氣にて冷却し、殘つた酸素の壓力（反應の結果出來たもの）を石英纖維壓力計によつて測定し、反應進行の測定とした。 N_2O_5 の初壓は分解が完了したと考へられる時の酸素壓から計算した。反應容器は非常に注意してきれいにし、活栓等は全然使用しなかつた。

實驗結果から $1/K$ と $1/P$ を圖示すれば直線關係を示す。これは實驗結果が $1/K = 1/K_\infty + B/P$ (K_∞ は高壓の速度恒数) なる形の式によつて表はされることを示す。この實驗式から反應の次數を計算すれば 0.1 mm に於て 1.03, 0.001mm に於て 1.77 (35°C) となる。又低壓に於ては反應の進行と共に速度恒数が小さくなることを認めた。これは反應生成物が活性化衝突に關係なきことを示す。本實驗の結果を 1.5 l の容器を用ひた前の實驗結果と比較し、表面の影響をみるに 0.005mm の壓力までは表面の影響が現はれないが、それ以下の壓力になれば容器表面の大きさを増すことによつて反應速度が遅くなる。

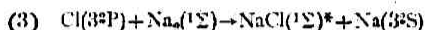
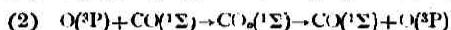
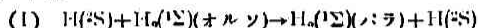
以上の實驗結果を一分子反應の理論と比較すれば、 $1/K$ と $1/P$ が直線關係をなすことは Rice-Ramsperger の第一説と一致するが、その直線の傾斜、及び反應速度の温度係数から計算した活性化熱が低壓に於て小さくなること等理論とは充分なる一致を示さない。又 Kassel の説と比較するに N_2O_5 分子の直径及び自由度等非常に大きな値を與へなければならない。要するに現在の一分子反應の理論は他の多くの一分子反應をよく説明し得るに拘らず N_2O_5 の分解は未だこれによつて充分なる説明を與へられないことがわかつた。（城野）

23. 三原子系エネルギーの立體的模型

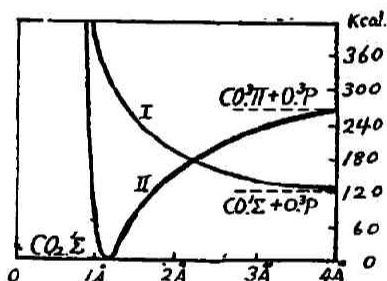
C. F. Goodeve, Trans. Farad. Soc.,

30, 60 (1934)

嘗て本誌に紹介せられた如く Polanyi 及び Eyring によりて三原子系の位置エネルギーの等高線圖を書くことが出来るが(田村, 本誌第6巻(紹)133昭和7年), 著者は石膏型を以てその立體的模型を作り, 製作法を述べ模型に就て反應機構を詳述してゐる. 模型製作を試みた反應系は次の三種である.



一例を挙げれば(2)の如く一個の C と二個の O とよりなる三原子系に於て $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}(^1\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ なる組合せによつては CO と O との衝突の際に只 O 原子を交換するのみで CO_2 は生成されない. $\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}(^3\text{S}) + \text{O}(^3\text{P})$ なる組合せの場合に CO_2 が生成する. 即ち(2)の模型は二の別の系の合成によつて出来たもので挿圖に



於て安定な $\text{CO}_2(^1\Sigma)$ は 265Kcal を受くれば $\text{CO}(^3\Pi)$ と $\text{O}(^3\text{P})$ とに分解するが, $\text{CO}(^3\Pi)$ は二個の遊離原子價を有し一種の遊離基 ($=\text{C}=\text{O}$) と見るべきである普通の $\text{CO}(^1\Sigma)$ より 138Kcal 多くのエネルギーを有してゐる. 安定な $\text{CO}(^1\Sigma)$ と O との曲線は反撥曲線となり CO_2 は生じない. 曲線 I は II と交るが故に實際は CO_2 はその交點に於て解離現象を起し曲線 I の上にのり 265Kcal を要せずして分解をする. この點に關して Herzberg [Z. physik. Chem., [B], 17, 68 (1932)], Mecke [ibid., [B], 18, 53(1932)] によりて CO_2 の一分子分解の機構が論ぜられてゐる逆に $\text{CO}(^1\Sigma)$ と $\text{O}(^3\text{P})$ より CO_2 になる場合には交點に於て解離機による轉移を起し高い振動状態に在る CO_2 が生成し, 之は輻射又は他分子との衝突によつて振動エネルギーを失つて安定な CO_2 になることが出来る.

(3) の模型に就てこの反應の活性化熱は非常に小さ

いが故に Cl が Na-Na に接近する場合 Cl が最も近い Na を引きつけ Na を置き去りにして, 生ずる反應熱は全部 NaCl の振動エネルギーに變ずる. 同様の現象は



なる反應に於ても見られる.

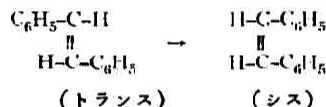
(北川)

24. 光によるトランス・ステイルベンの遷移

A. Smakula, Z. physik. Chem., [B],

25, 90 (1934)

トランス・シス遷移反應は有機化合物に於ける光化學反應の最も簡單なものの一であるがその機構は光によつて二重結合が開く爲であると考へられてゐる著者はヘキサン溶液における トランス・ステイルベンに就て



なる反應を吟味して實驗的に上の假説を證明した. トランス・ステイルベンの吸收帶は 295mp, 226mp, 200mp の三箇所にあるが 295mp の吸收帶は $\text{C}=\text{C}$ の電子勵起によつて現はれるものである故に先づ水銀燈の光より濾光板を使用して, 313mp, 302mp, 265mp の線を得, 之を用ひてトランス・シス遷移の量子生成率を測定した結果殆ど1と云ふ値を得た. この時トランス・ステイルベンの分析は光學的方法により特別な容器を用ひて 295mp 帯の吸收率の減少より正確に測定された. 然し何故か 302mp, 265mp を用ひた時は 313mp を用ひた時に比べて量子生成率が小さくなる. 之はトランス・ステイルベンは光の照射と共に強く螢光を發するのでその影響によるものでないかと考へてゐる. 次に他の二の吸收帶に就てはフェニル基の存在に原因するものと考へられてゐるが, これらの吸收帶によつても量子生成率は少ないが同様に トランス・シス遷移が行はれた. 之はエネルギーが二重結合に移行するからであると稱してゐる.

波 長 313mp 302mp 265mp 226mp 193mp

量子生成率 1.01 0.73 0.73 0.41 0.36

要するにトランス・ステイルベンは 295mp 帯の吸收によつて $\text{C}=\text{C}$ 原子間に電子勵起が起り, 而して二重結合が弱められる爲に自由に廻轉することを得ると見ることが出来る. (北川)

25. 溶液の光化学と遊離基に就て

J. Franck 及 E. Rabinowitch, Trans. Farad. Soc., 30, 120 (1934)

光化学反応の中で五新反応に於ては吸収された光が解離に十分な波長のものならば原子或は遊離基を生じ之によつて反応が起り且つ反応の進行も活性分子によるよりも原子或は遊離基の助けによる場合が多い。溶液反応に於ては分子の吸収した光が解離に十分なものであつても原子或は遊離基を生ずる可能性は小でありむしろ活性分子が出来る場合が多く一方反応の進行は活性分子に依らず専ら原子或は遊離基に依るものである。何となれば溶液中に於ては溶質分子は絶えず溶媒分子の衝突を受けて(毎秒約 10^{10} 回)ゐるから假令解離に十分な光を吸収しても第二種の衝突によりそのエネルギーの一部を失ひ正規状態に戻り早に高い振動状態にある活性分子となるか(之を消散効果—dissipation-effect—と名付ける)或は光により一旦解離しても其原子或は遊離基の飛行のエネルギーは周囲の分子との衝突により失はれ(しかも溶液内では平均自由経路は分子の直径と同一程度であるから)再び結合して元の分子となる(之を初期再結合と名付ける)場合が多いから原子或は遊離基よりも活性分子が出来易いのである。一方反応の進行は事實上原子或は遊離基の助けによつてのみ可能であると考へられるのは活性分子は溶媒分子との頻繁な衝突によつて速に脱活性されるからである。勿論例外もあるのであつて例へば $\text{HCOOH} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の如く光により飽和分子に解離し原子或は遊離基を含まず、又 $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br}_2^*$, $\text{Br}_2^* + \text{RCH}=\text{CHR} \rightarrow (\text{RCHBr})_2$ の如く活性分子によつて反応の進行するものもある。次に溶液反応の量子生成率は一般に小である。その理由は反応の進行は専ら原子或は遊離基の助けによらねばならないのに溶液の場合は光によつて原子或は遊離基が出来る可能性が小であるからである。

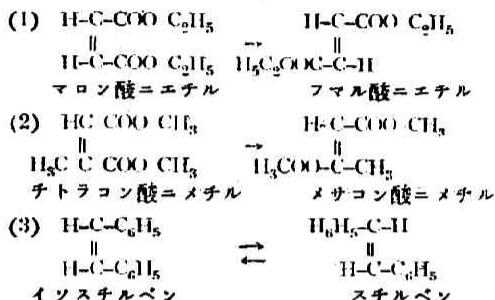
光化学反応の温度係数は普通主として後続反応の活性化熱に起因する。その活性化熱の小なる時は反応速度は温度の影響を殆ど受けないが、ある程度以上になるとその影響が目立つてくる。著者は簡単な反応機構の場合に就てその活性化熱の大きさを計算してゐる。(田村)

26. Cis-Trans 型熱異性化の動力學 I

G. B. Kistiakowsky 及 W. R. Smith.

J. Am. Chem. Soc., 56, 638 (1934)

前報に於ける装置(静的方法)を用ひ次の反応の Cis \rightarrow Trans への異性化の速度を $280^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ に於て測定した。



此の時壓力は變化なき故、此の反応開始後、或る時間に於て反応を中止せしめ(固体炭酸+エーテルにて冷却せしめる)その成績體を分析するのである。之れには試料の Cis 及 Trans 型が共に液體なる時は Trans 型のみがよく、鎮油(Nujol)に溶けると云ふ事を應用した。イソスチルベン時にはスチルベンが固体(m. p. 124°C)であるから其融點降下の測定からその量を定める。斯る方法にて次の如き結果を得た。(1)に於てマロン酸ニエチルは 300°C で大部分しかも速かに分解する故此の研究の目的には副はない爲に研究を放棄したと云ふ。(2)のチトラコン酸ニメチルも大部分分解するが其結果は定性的に前報と一致し擬似一分子反応なる事が判つた。唯(3)のイソスチルベンのみは安定にて此の研究の目的には良好の試料なる故委しくは研究して居る。著者は(3)の反応が上記の温度範圍にて平衡の成立するを見、その平衡恒数を定めて居る。此の逆反応の爲に一分子反応式としては $K = \frac{1}{1 + \alpha} \log \frac{100}{100 - x(1 + \alpha)}$ を用ひてKを計算し、之れは壓力に殆ど無關係なる事を見た。(此の式に於て α は平衡恒数、 x は時間 t に於ける分解量)。各温度に於ける $\log k$ と $1/T$ との關係を圖示し之より $k = 6 \times 10^{12} e^{-25,500/RT}$ なる關係を得て居る。即ち、活性化エネルギーは42,800cal.である。今、之と前報に於けるマロン酸ニメチルの異性化に於ける活性化熱 26,500cal と比較すると非常に大きい。然るに之は兩者の異性化の機構が異なる爲で無いとして居る。即ち、異性化は兩者に於て共に $\text{C}=\text{C}$ を中心とせる自由廻轉によるのであるが活性化熱の相違は上に次の因子即ち、(a) イソスチルベンに於

ては $C=C$ の結合はフェニル基の存在にて強化される事。(b) 活性化熱は Tolman の指示せる如く活性化分子の有するエネルギーと全體分子の平均エネルギーとの差である等の事に因るとして居る。此の事は Raman スペクトルが (1) (2) 反應に於けるエステルに就いて全く異なる振動を示す事からも理解される、又 k が歴に無關係なる事から Kassel の方法により、少くとも 12 個の自由度が此の反應に關係せねばならぬと推論して居る。又、 $327^{\circ}C$ に於ける平衡恒数より此の反應に際してエントロピー變化なしとして異性化熱を計算し 3000cal を得て居る。(吉田)

27. イオン反應の速度に対する温度の影響

A. v. Kiss 及 P. Vass. Z. anorg. Chem.,

217, 305 (1934)

イオン反應に対する温度の影響に関する實驗は多いが未だ不十分で著者は速度恒数の温度係数及反應の活性化仕事に対する中性鹽濃度の影響を見る爲に一臭化醋酐イオンとチオ硫酸イオンとの二分子反應に依つて中性鹽として $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ を用ひ稀薄濃厚兩溶液に就き温度 $5^{\circ} \sim 55^{\circ}$ で實驗した。先づ本反應は $25^{\circ} \sim 55^{\circ}$, イオン強度 $0.0025 \sim 0.010$ に於て Brönsted-Debye-Hückel の理論式に従ふ事を確めた。按 Brönsted による $k = h_r h_m F$ に於て速度恒数 k に対する温度の影響は h_r , h_m なる夫々反應、媒質に関する恒数及作用係数 F に原因する事は著者に依り既に報告された。此の場合稀薄溶液では h_m , h_r は一定と考へられるから速度恒数の温度係数は F にのみ關係し計算に依り F 値は求められるが濃厚溶液では温度係数は h_r , h_m , F に關係する故に此等を分離する事は困難であるから主として稀薄溶液に就て觀察すべきである。

實驗結果によれば稀薄溶液 ($< 0.5n$) では温度係数 $k(1+10)/k(1)$ はイオン強度に殆ど無關係で濃厚溶液に於ても Na_2SO_4 , $NaNO_3$ は影響しないが $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ は温度係数を 3~5% 高める。之を作用係数 F に就て見ると稀薄溶液 ($< 0.5n$) では $F(1+10)/F(1)$ は Na_2SO_4 , $NaNO_3$ により影響されないが $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ では 2~5% 上昇する。尙種々な中性鹽濃度に於て k の温度係数は一般に温度と共に減少し又速度恒数 k の對数と中性鹽濃度とは $5^{\circ} \sim 55^{\circ}$ では全然直線的關係を爲さず同一鹽類では各温度に於て同様な曲線を描く事を見た。次に Arrhenius 式が此の場合にも適用

され、總てのイオン強度に於て中性鹽の存否に拘らず $\log k$ と $1/T$ とは直線的關係にありて其の直線は一般に平行して居る。之より中性鹽を加へぬ時の反應の活性化熱は $5^{\circ} \sim 55^{\circ}$ に於て 15510cal で温度と共に少し減少する。此の反應に於ける中性鹽の活性化仕事に対する影響は稀薄溶液では影響は無いが濃厚溶液に於ては $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ は之を高め $NaNO_3$, Na_2SO_4 は低める。(±4%)。(松山)

28. 濃厚鹽類溶液に於けるイオン反應 に対する中性鹽作用

A. v. Kiss 及 R. Kurai. Z. physik. Chem.

[A], 167, 354 (1933)

稀薄溶液に於けるイオン反應に対する中性鹽作用は良く知られて居るが濃厚鹽類溶液の場合は餘り知られて居ない。Brönsted の所謂零型に屬するイオン反應に對しては稀薄溶液の場合には中性鹽作用が無いのであるが、cyanamide の酸による加水分解に於ては濃厚鹽類溶液では $\log k$ (k : 速度恒数) と中性鹽濃度とに直線的關係のある事は既に Grube-Schmid の法則として知られて居る。著者は既に $S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$ なるイオン反應に就き本題と同様な實驗をなし二規定以上の中性鹽濃度に對し Grube-Schmid の法則の適用し得る事を見出したが之を確認する爲更に著者は $CH_3COOCH_2COO' + OH' = CH_3OHC(=O)O' + CH_3COO'$ 及 $COOCH_2BrCHBrCOO' + OH' = COOBr + CH_3COO' + Br'$ + H_2O のイオン反應に就て $NaCl$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4 , KCl , KNO_3 , $BaCl_2$ の種々な濃度に於ける反應速度を測定した。其の結果は兩反應共中性鹽濃度 1~6 規定に於て $\log k$ は中性鹽濃度に對し直線的に變じ $\log k = A + Bc$ (c は中性鹽濃度, A , B は恒数) が適用する事を見た。而も實驗値より K_m/K_w を求めると中性鹽の反應促進作用は Brönsted の理論の示す如く後者のイオン反應の方が大で各鹽の作用の強弱は反應に依り異なつて居る。斯くて上記濃厚溶液に於ける二つの反應とを考へ合せると濃厚鹽類溶液に於ても中性鹽作用に合法性のある事が確信されるが、種々の反應型に於ても一般に該法則の成立は Brönsted による $K = h_r h_m F$ (h_r , h_m は夫々反應、媒質に関する恒数, F は作用係数) より理論的に推定出来る。即ち溶解度又は電動力の測定から電解質の作用係数、從つて中性分子、イオン或は兩者混合物の作用係数の對数は中性鹽濃度と直線的關係にあり、並に主要な反應型に於て

$\log mF$ も同様な関係にある事より、 H_r を媒質に無関係な恒数と考へると $\log m$ も中性鹽濃度に對し直線的関係にあると考へられる、因て濃厚鹽類溶液に於ても $\log k'$ と中性鹽濃度との直線的関係の一般的可能性が理論的にも認められる。(松山)

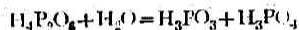
29. 反應速度に依る濃厚強酸の測定

B. Blaser: Z. physik. Chem., [A],

167, 441 (1934)

水素イオンの接觸作用から酸の強さを測る種々の方法が有るが皆酸の薄い時のみ測り得るので低い濃度から高い濃度に亘つて測定し得る一般的方法が此れ迄無かつた。

此れは酸の濃度が増すと反應速度があまり速くなるとか副反應が起るからで有るが、著者は色々研究の末 Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$ の加水分解が丁度上述の缺陷を満す最上の物として選んで居る。測定法は此の酸の Na 鹽を測定せんとする酸に注ぎ反應の中絶の爲めに氷水で薄め、中和し生成する H_3PO_3 を滴定する。



此れは嚴格に一分子反應で $H_4P_2O_6$ も H_3PO_3 も HNO_3 で酸化されず亦副反應も起らない。且つ分解速度が遅く $40^\circ C$ 位の温度で測定し得る。著者は此れを用ひ $C_6H_5SO_3H$, $CH_3C_6H_4SO_3H$, $C_6Cl_5CO_2H$, $HClO_4$, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 の強さを測定した。それに依ると HNO_3 と CCl_5CO_2H を除いて他は測らんとする酸の規定度の増すにつれ速度恒数の曲線が急に上昇する然し $H_4P_2O_6$ のある特性が此の曲線に影響して居ないかを見る爲に HSO_3F の加水分解をやつて見た。しかるに殆んど同じ曲線を得て居る。其の他エステル様の構造の化合物例へば CH_3OSO_3H の分解であると副反應が伴ふので實際の速度恒数曲線も上と異なるものを得て居る。亦アムモニア置換體フェニールアミドスルフォン酸を以つて HCl の強さを測つて見たが途中此の物質が HCl と鹽を作るので速度恒数の曲線は極大値を取つて單調に上昇しないので不適當である。亦サフラン色素の濃厚強酸に依つて變色する事も酸の強さを比較する事が出来るが變色があまり鋭敏でない。然し此の實驗誤差以内で $H_4P_2O_6$ に就て速度論的に得た結果と良く一致する事は此れ等の方法が正しく酸の強さを示す事を證明して居るのである。結局 $H_4P_2O_6$ の加水分解を酸の強さを測る尺度として用ふる事が他

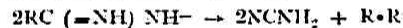
の化合物を用ふるより最も好都合で、測らんとする酸は HNO_3 を除いて重量比で 70% 迄の濃度迄濃度の變化と共に速度恒数の曲線が急激に上昇する。硝酸のみは少し複雑な曲線を得て居る。(仲田)

30. 液體アンモニアを溶媒とせる電解液に於けるコルベ反應

R. A. Fulton 及 F. W. Bergstrom,

J. Am. Chem. Soc., 56, 167 (1934)

各種のアシドニトリール RCN ($R=CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$) と加里アミド KNH_2 とより次式 $R \cdot CN + KNH_2 = R \cdot C(=NH)NHK$ により各種のアシドアミディン鹽(アンモニア系脂肪液の加里鹽)を合成し其等の液體アンモニア溶液を電解し水溶液の電解に於けるコルベ反應と同様に炭化水素を合成し得るか否か即ち次式の反應可能なるか否かを確かめたり。



電解槽をデウワー器内に置き -40° 乃至 50° に於て電解を行ふ裝置を圖示せり。R を種々のアルキル基にて置換せる各種のアシドアミディン鹽 $R \cdot C(=NH)NHK$ の濃液體アンモニア溶液を電流密度 0.2 Amp/cm^2 -0.53 Amp/cm^2 にて電解せる後 シアナマイドはデシルバーシアナマイドとして定量し陽極五折の炭化水素は液體空氣を用いて分離し其蒸氣密度より分子量を決定せり。電解の結果高電流密度に於ては何れも炭化水素を發生しアセトアミディン鹽 $CH_3C(=NH)NHK$ の場合のみ豫期の如く主としてエタンを發生するが炭素數二個以上のアミディンに於ては反應式の如く高級の炭化水素を發生せずメタン及びエタンを生じ尙常に窒素の發生を伴ふ。其の理はアミディンの分解反應によるものとせり。尙フェニール置換體 $C_6H_5C(=NH)NHK$ の電解に於ては豫期の如くコルベ反應を認め得ず。(小泉)

31. 醋酸銀の醋酸及びピリジン溶液の電解

C. Schall 及 B. M. Schall, Z. Elektrochem.,

49, 5 (1934)

純醋酸(融點 16.5°) に醋酸銀及び醋酸曹達を飽和せる溶液を低温に於て電解し陽極に褐色の第二醋酸銀 $Ag(CH_3COO)_2$ の生成を検出せり。(析出を認めず)。勿論他に酸化反應によりグリコール及び琥珀酸等の生成を検出し得る。

95%ピリジンに醋酸銀を飽和せる溶液を -7° に於て

2.75 Amp/dm² の電流密度を用いて電解せば陽極に赤色の第二醋酸銀ピリジン複鹽 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2.7\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ の結晶析出するを確かめたり。此結晶が多價の銀鹽なる事は苛性曹達により AgO を生成する事及び醋酸中に於て沃度を作用せしめ $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{I}$ を得る事により證明せり。尙附録としてコルベ反應の機構に論及せり。(小泉)

32. エーテル溶液に於ける Mg -電極と MgBr_2 の生成遊離エネルギー

G. A. Scherer 及 R. F. Newton,

J. Am. Chem. Soc., 56, 18 (1934)

此の研究の目的は従来單極電位測定に困難とせられてゐる $\text{Mg}(s)$ について、之れが電位を正確に測定し、以つて、 Mg 鹽の一例として MgBr_2 の生成遊離エネルギーをも算出せんとするにあり。著者は先づ次の如き構成の

$\text{Mg}(s), \text{MgBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(l), (\text{飽和エーテル溶液}),$

$\text{HgBr}_2(s), \text{Hg}(l),$

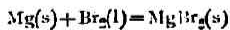
なる電池を組立て、かかる可逆電池の E.M.F. を 25°C に於いて測定し更に進んで mono- MgBr_2 及び di- MgBr_2 の蒸氣壓を測定した。

其の實驗方法としては Mg の如き金屬は Al -金屬と同様に水溶液に於いては頗る不安定なるが故に、此の點に着眼して、之れが純粹且つ新鮮なる状態に於いて單極電池を作成せんが爲め先づ MgBr_2 の純粹なるエーテルに溶液を作り、之れに純粹且つ新鮮なる $\text{Mg}(s)$ を浸し、半電池となした。而して之れを恒温槽 25°C に於いて、之れが電位を測定した。其平均値として

$$1.561 \pm 0.004 \text{ V}$$

を與へて居る。

又別に MgBr_2 の mono-及び di-の蒸氣壓を測定し、夫々 25°C に於いて、130mm, 及び 320mm なる飽和蒸氣壓を得た。之れ等の數値を基準として著者は MgBr_2 の生成遊離エネルギーの計算をしてゐる。而して次式に於いて



の遊離エネルギー ΔF_{298} は

$$\Delta F_{298} = -114,000 \text{ cal.}$$

であることを示してゐる。(速水)

33. Kohlschütter 法銀ゾル生成の機構

H. B. Weiser 及 M. F. Roy,

J. Phys. Chem., 37, 1009 (1933)

1908年 Kohlschütter は酸化銀溶液に過剰の沈澱を入れて水素を通じて還元して銀ゾルを造つたが、用ひた器に依つて出来るゾルの色が非常に異り還元の速さが硝子器を用ひた時液の觸れて居る壁面に比例し液の體積に逆比例する事から還元は器壁から起ると主張したのであるが、著者は之に反して還元には膠狀酸化銀粒子の存在が必須であり其の表面より反應が出發するものなりと推斷するのである。

(1) 實驗裝置及操作は普通の通りで普通硝子、バイレックス硝子、石英の器を用ひ 55°-58°C で K 氏の言ふ通りに還元して出来るゾルには K 氏の言ふ程の大差がないし還元後殘滓を分析すると酸化銀と銀の混合物であつた。(2) 過剰と酸化銀を入れないでやると極く少しのゾルのみ又 (3) 限外濾過液を還元するとゾルは殆んど全く出来なかつた。因に (2), (3) の液中には相當の酸化銀が残つて居るのに斯くの如くである。其處で酸化銀が還元されて銀ゾルに成るのは決して Ag が壁の作用に依つて接觸的に水素で還元されるのでは無くして酸化銀の膠狀粒子が又は其と Ag の界面に於て還元されると考へて貰ひと言ふ事に成る。(3) の場合石英器に白金箔を入れて還元するとゾルは出来ず白金箔上に銀の六方晶系の結晶が析出するが同様に銀箔を入れてやれば何等の變化が起らぬ。之は白金には接觸的還元能力があり銀には其が無いものらしい。次に還元の際銀鏡が硝子の壁に限つて表はれるのであるが之は斯る温度では硝子から多少のアルカリの融け出るものと見なければならぬ。然るに酸化銀の溶解度は中性から極弱鹼基性となれば急に減少するものであるから硝子壁から融け出たアルカリの爲に壁近くの酸化銀溶液より酸化銀を壁上に析出し次いで還元されて銀鏡となると説明される。著者は更に限外濾過液に夫々銀ゾル酸化銀ゾル、アルカリを附加して還元すれば前者はゾルが出来ぬが後二者からゾルを得、最後に酸化銀溶液を稀釋して丁度膠狀酸化銀粒子を無くした状態にすれば限外濾過液と同様ゾルが出来ぬ(硝子器ではあるかなきかの程度にゾルが出来る)事を確かめ著者の推斷の正しさを裏書せんとして居る。(小野)